明治大学教養論集　通巻258号　体育学・自然科学（1993）pp.103―110

吸着過程の簡単な模型

中　村　孔　一

1．マスター方程式の導入

液相や気相に接する固体表面での粒子の吸着や離脱を簡単な二次元格子ガス模型で考察する．

固体表面を，N_s 個の格子点の集まりと考え，それぞれの格子点には高々ひとつの粒子が存在しうるとする．

i 番目の格子点に粒子が存在すれば $n_i=1$，存在しなければ $n_i=0$ とする．系の微視的状態は，N_s 個の n_i の組，$\boldsymbol{n}=(n_1,\ n_2,\ \cdots,\ n_{Ns})$ によって指定される．

時刻 t に，微視的状態 $\boldsymbol{n}$ が実現される確率を $p(\boldsymbol{n},\ t)$ としよう．必ずいづれかの微視的状態が実現していることから，

$$\sum_{\boldsymbol{n}} p(\boldsymbol{n},\ t)=1. \tag{1}$$

ここで，$\sum_{\boldsymbol{n}}$ は 2^{N_s} 個の可能な微視的状態のすべてにわたる和を意味する．

確率 $p(\boldsymbol{n},\ t)$ の時間変化は，次のようなマスター方程式によって記述される：

$$\frac{d}{dt}p(\boldsymbol{n},\ t)=\sum_{\boldsymbol{n}'}[W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}')p(\boldsymbol{n}',\ t)-W(\boldsymbol{n}',\ \boldsymbol{n})p(\boldsymbol{n},\ t)]. \tag{2}$$

ここで，$W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}')$ は，単位時間に系が状態 $\boldsymbol{n}'$ から状態 $\boldsymbol{n}$ に遷移する確率である．

遷移確率 $W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}')$ は，原理的には，系を記述する Hamiltonian から計算できる量である．しかし，ここでは，具体的な形を特定せず，ただ

$$W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}') = \sum_i D_i(\boldsymbol{n}')\delta(n_i',\ 1-n_i)\prod_{l \neq i}\delta(n_l',\ n_l) \tag{3}$$

という形に書けることだけを仮定する．これは，同時に2つ以上の格子点で吸着や離脱が起こらないことを仮定したことを意味している．右辺に現われる $\delta(a,\ b)$ は Kronecker のデルタ

$$\delta(a,\ b) = \begin{cases} 1 & a = b \\ 0 & a \neq b \end{cases}$$

を表わす．因子 $\delta(n_i',\ 1-n_i)$ は，すでに粒子がいる格子点には粒子が吸着できないことを示している．

2．特性関数を用いた定式

状態 $\boldsymbol{n}$ が実現する確率 $p(\boldsymbol{n},\ t)$ の特性関数 $Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$ を導入しよう：

$$Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) = \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda}} p(\boldsymbol{n},\ t). \tag{4}$$

ここで，$\lambda = (\lambda_1,\ \lambda_2,\ \cdots,\ \lambda_{N_S})$ は，$0 \leqq \lambda_i \leqq 2\pi$ をみたすパラメータであり，$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda} = \sum_i n_i\lambda_i$ を意味する．

定義(4)から，直ちに，逆変換

$$p(\boldsymbol{n},\ t) = \frac{1}{(2\pi)^{N_S}}\int_0^{2\pi} d\boldsymbol{\lambda} e^{-i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda}} Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) \tag{5}$$

が導かれる．ここで，$\int_0^{2\pi} d\boldsymbol{\lambda} = \prod_i \int_0^{2\pi} d\lambda_i$ を意味する．

特性関数 $Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$ の時間変化を支配する方程式は，マスター方程式(2)から導き出せる．

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) &= \sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda}} \frac{d}{dt} p(\boldsymbol{n},\ t) \\ &= \sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{n}'} e^{i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda}} [W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}')p(\boldsymbol{n}',\ t) - W(\boldsymbol{n}',\ \boldsymbol{n})p(\boldsymbol{n},\ t)]. \end{aligned}$$

右辺の $p(\boldsymbol{n},\ t)$ に，(5)を代入し，

$$\tilde{W}(\boldsymbol{\lambda},\ \boldsymbol{\lambda}') = \sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{\boldsymbol{n}'} e^{i\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\lambda}} W(\boldsymbol{n},\ \boldsymbol{n}') e^{-i\boldsymbol{n}'\cdot\boldsymbol{\lambda}'} \tag{6}$$

で定義される関数 $\tilde{W}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\lambda}')$ を使って書き変えると,

$$\frac{d}{dt}Q(\boldsymbol{\lambda}, t)=\frac{1}{(2\pi)^{N_s}}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\lambda}'[\tilde{W}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\lambda}')-\tilde{W}(0, \boldsymbol{\lambda}'-\boldsymbol{\lambda})]Q(\boldsymbol{\lambda}', t). \tag{7}$$

式(3)の右辺に現われる因子が

$$\delta(n_i', 1-n_i)\prod_{l\neq i}\delta(n_l', n_l)=\frac{1}{(2\pi)^{N_s}}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\rho}e^{i(n_i'+n_i-1)\rho_i}e^{i\sum_{l\neq i}(n_l'-n_l)\rho_l}$$

と書けることに注意して, (6)の右辺を書きかえると

$$\tilde{W}(\boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\lambda}')=\sum_i\frac{1}{(2\pi)^{N_s}}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\rho}e^{i\sum_{l\neq i}n_l(\lambda_l-\rho_l)+in_i(\lambda_i+\rho_i)-\rho_i}D_i\left(i\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\lambda}'}\right)\sum_{n'}e^{in'\cdot(\rho-\lambda')}$$

$$=\sum_i\frac{1}{(2\pi)^{N_s}}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\rho}\Big(\prod_{l\neq i}(1+e^{i(\lambda_l-\rho_l)})(e^{i\lambda_i}+e^{-i\rho_i})$$

$$\times D_i\left(i\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\lambda}'}\right)\prod_j(1+e^{i(\rho_j-\lambda_j')}). \tag{8}$$

ここで, 次のような関数 $\Delta(\boldsymbol{\lambda})$ を定義しよう.

$$\Delta(\boldsymbol{\lambda})=\sum_n e^{in\cdot\lambda}=\prod_i(1+e^{i\lambda_i}).$$

この関数 $\Delta(\boldsymbol{\lambda})$ が以下の性質をもつことは容易に確かめられる.

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right)\left(1+i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right)\Delta(\boldsymbol{\lambda})=0, \tag{9}$$

$$\frac{1}{(2\pi)N^s}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\rho}\Delta(\boldsymbol{\lambda}-\boldsymbol{\rho})\Delta(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\lambda}')=\Delta(\boldsymbol{\lambda}-\boldsymbol{\lambda}'), \tag{10}$$

$$\frac{1}{(2\pi)^{N_s}}\int_0^{2\pi}d\boldsymbol{\rho}\Delta(\boldsymbol{\lambda}-\boldsymbol{\rho})Q(\boldsymbol{\rho}, t)=Q(\boldsymbol{\lambda}, t). \tag{11}$$

式(9)と(11)から, 直ちに, $Q(\boldsymbol{\lambda}, t)$ のみたすべき条件式

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right)\left(1+i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right)Q(\boldsymbol{\lambda}, t)=0 \tag{12}$$

が導かれる.

関数 $\Delta(\boldsymbol{\lambda})$ を用いて, (8)の右辺を書きかえると

$$\tilde{W}(\boldsymbol{\lambda},\ \boldsymbol{\lambda}') = \sum_i \frac{1}{(2\pi)^{N_s}} \int_0^{2\pi} d\boldsymbol{\rho} \frac{e^{i\lambda_i} + e^{-i\rho_i}}{1 + e^{i(\lambda_i - \rho_i)}} \Delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\rho})$$

$$\times D_i\left(i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\lambda}'}\right) \Delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\lambda}'). \qquad (13)$$

$B(\boldsymbol{\lambda})$ の定義から容易に確かめられる等式

$$\frac{e^{i\lambda_i} + e^{-i\rho_i}}{1 + e^{i(\lambda_i - \rho_i)}} \Delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\rho}) = \left\{ e^{-i\lambda_i}\left(-i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) + e^{i\lambda_i}\left(1 + i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) \right\} \Delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\rho}) \qquad (14)$$

に注意し，式(10)を使うと，(13)は

$$\tilde{W}(\lambda,\ \boldsymbol{\lambda}') = \sum_i \left\{ e^{-i\lambda_i}\left(-i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) + e^{i\lambda_i}\left(1 + i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) \right\} D_i\left(-i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\lambda}}\right) \Delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \qquad (15)$$

と書きかえることができる．

上の式で，$\boldsymbol{\lambda}$ を 0，$\boldsymbol{\lambda}'$ を $\boldsymbol{\lambda}' - \boldsymbol{\lambda}$ と置くと，

$$\tilde{W}(0,\ \boldsymbol{\lambda}' - \boldsymbol{\lambda}) = \sum_i D_i\left(-i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\lambda}}\right) \Delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \qquad (16)$$

式(15)と(16)を(7)の右辺に代入し，等式(11)に注意すると，特性関数 $Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$ の時間発展を記述する偏微分方程式が得られる：

$$\frac{d}{dt} Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) = \sum_i \left\{ e^{-i\lambda_i}\left(-i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) + e^{i\lambda_i}\left(1 + i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\right) - 1 \right\} D_i\left(-i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\lambda}}\right) Q(\boldsymbol{\lambda},\ t). \qquad (17)$$

3．自由ガス模型での解

先に進むためには，$D_i(\boldsymbol{n})$ の具体的な形が必要になる．各格子点での吸着や離脱が，他の格子点の n_i の値に無関係に，一定の確率で起こるという簡単な場合を考えてみよう．格子上での粒子間の相互作用が無視できる場合を考えたことになる．

この場合には，

$$D_i(n) = w_1(1 - n_i) + w_2 n_i \qquad (18)$$

となる．w_1，w_2 は，それぞれ，吸着と離脱の確率を表わす．

表式(18)を(17)に代入すると，

$$\frac{d}{dt}Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) = \sum_i \left\{ e^{-i\lambda_i}\left(-i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right) + e^{i\lambda_i}\left(1+i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right) - 1 \right\}$$

$$\times\left\{ w_1 + i(w_1 - w_2)\frac{\partial}{\partial\lambda_i} \right\} Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$$

$$= w_1 \sum_i (e^{i\lambda_i}-1)\left\{ 1 + i(1+\gamma e^{-i\lambda_i})i\frac{\partial}{\partial\lambda_i} \right\} Q(\boldsymbol{\lambda},\ t). \tag{19}$$

ただし，$\gamma = w_2/w_1$．最右辺への変形に際しては，条件式(12)を用いた．

方程式(19)は，変数分離法によって解けて，解は

$$Q(\boldsymbol{\lambda},\ t) = \prod_i g_i(\lambda_i) e^{i w_1 \sum_i \varepsilon_i t} \tag{20}$$

と書ける．ただし，$g_i(\lambda_i)$ は次の 2 つの方程式をみたす関数である：

$$(e^{i\lambda_i}-1)\left\{ 1 + i(1+\gamma e^{-i\lambda_i})i\frac{\partial}{\partial\lambda_i} \right\} g_i(\lambda_i) = \varepsilon_i g_i(\lambda_i), \tag{21}$$

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right)\left(1+i\frac{\partial}{\partial\lambda_i}\right) g_i(\lambda_i) = 0, \tag{22}$$

方程式(22)は，$Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$ が条件式(12)をみたすことを保証している．この方程式より，

$$g_i(\lambda_i) = a_i e^{i\lambda_i} + b_i.$$

これを(21)に代入すると，定数 a_i, b_i, ε_i に対する連立方程式

$$b_i - \gamma a_i = \varepsilon_i a_i,$$

$$b_i - \gamma a_i = -\varepsilon_i b_i$$

が得られる．これは，2 通りの解をもち，それらは

$$\varepsilon_i = 0,\ \ b_i = \gamma a_i$$

または

$$\varepsilon_i = -(1+\gamma),\ \ b_i = -a_i$$

である。したがって，方程式(19)の一般解は

$$Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)=\sum_{\sigma}C_{\sigma}\prod_{l\in\sigma}(1-e^{i\lambda_l})\prod_{l\notin\sigma}(\gamma+e^{i\lambda_l})e^{-N_\sigma w_1(1+\gamma)t} \tag{23}$$

と書ける．ただし，$\sum_{\sigma}$ は格子点の任意の集合 σ の全体（全ての格子点からなる集合も空集合も含む）にわたる和を意味する．N_σ は σ の大きさ，すなわち，σ に含まれる格子点の数を表わす．

定数 C_σ の値は初期条件によって定まるが，確率の保存(1)より

$$Q(\boldsymbol{\lambda}=0,\ t)=C_\phi(1+\gamma)^{Ns}=1$$

であるから，空集合 ϕ に対応する C_ϕ は

$$C_\phi=(1+\gamma)^{-Ns} \tag{24}$$

となる．

平衡状態に対応する $Q_{eq}(\boldsymbol{\lambda})$ は，時間 t を無限大にしたときの，$Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)$ の極限として実現されると考えられる．(23)で t を無限大にすると，$N_\sigma=0$，すなわち，空集合 ϕ からの寄与だけが生き残り，

$$Q_{eq}(\boldsymbol{\lambda})=\lim_{t\to\infty}Q(\boldsymbol{\lambda},\ t)=(1+\gamma)^{-Ns}\prod_{l}(\gamma+e^{i\lambda_l}). \tag{25}$$

4．グランドカノニカル集団の一般化

グランドカノニカル分布の拡張として，全粒子数が N であるような状態の実現する確率を定義する：

$$P(N,\ t)=\sum_{n(N)}p(\boldsymbol{n},\ t). \tag{26}$$

ここで，和は

$$\sum n_i=N$$

をみたす微視的状態の全てにわたってとる．和を全ての微視状態にわたるものに直すために，(26)を

$$p(N,\ t)=\sum_{n}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\theta e^{i(\sum_i n_i-N)\theta}p(\boldsymbol{n},\ t)$$

と書きかえよう．さらに，(5)を使って，特性関数で書き表わすと，

$$p(N,\ t)=\sum_{n}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\theta e^{-iN\theta}Q(\hat{\theta},\ t). \tag{27}$$

ただし，$\hat{\theta}=(\theta,\ \theta,\ \cdots,\ \theta)$ を意味する．

$p(N,\ t)$ の時間変化を支配する方程式は，次のようにして導かれる．

(27)を t で微分して

$$\frac{d}{dt}P(N,\ t)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\theta e^{-iN\theta}\frac{d}{dt}Q(\hat{\theta},\ t). \tag{28}$$

式(19)で $\lambda_i=\theta$ と置くと，

$$\frac{d}{dt}Q(\hat{\theta},\ t)=(e^{i\theta}-1)\left\{N_s+i(1+\gamma e^{-i\theta})\frac{\partial}{\partial\theta}\right\}Q(\hat{\theta},\ t). \tag{29}$$

まず，Nが 0 や N_s でない場合を考える．このときは，(29)を(28)に代入し，部分積分を実行し，再び表示(27)を使うと，

$$\frac{d}{dt}P(N,\ t)=w_1[(N_s-N+1)P(N-1,\ t)-(N_s-N+\gamma N)P(N,\ t)$$
$$+\gamma(N+1)P(N+1,\ t)]. \tag{30}$$

$N=0$ の場合には，最初にもどって考えるほうがわかりやすい．定義(26)より，明らかに，$P(0,\ t)=p(\hat{0},\ t)$．ただし，$\hat{0}=(0,\ 0,\ \cdots,\ 0)$．ここでは，$D_i(n)$ として，(18)で与えられるものを考えているので，

$$w(\hat{0},\ \boldsymbol{n}')=w_2\sum_i\delta(n_i',\ 1)\prod_{l\neq i}\delta(n_l',\ 0),$$
$$W(\boldsymbol{n}',\ \hat{0})=w_1\sum_i\sigma(n_i',\ 1)\prod_{l\neq i}\delta(n_l',\ 0).$$

したがって，(2)より

$$\frac{d}{dt}P(0,\ t)=w_2\sum_{n'}\sum_i\delta(n_i',\ 1)\prod_{l\neq i}\delta(n_l',\ 0)p(\boldsymbol{n}',\ t)$$
$$-w_1p(\hat{0},\ t)\sum_{n'}\sum_i\delta(n_i',\ 1)\prod_{l\neq i}\delta(n_l',\ 0)$$
$$=w_2P(1,\ t)-w_1N_sP(0,\ t).$$

これは，(30)で，$N=0$，$P(-1,\ t)=0$ と置いたものに一致する．

同様に，$P(N_s,\ t)=p(\hat{1},\ t)$ であることに注意し，(2)を用いると，

$$\frac{d}{dt}P(N_S,\ t)=w_1P(N_S-1,\ t)-w_2N_2P(N_S,\ t).$$

これも，(30)で，$N=N_S$，$P(N_S+1,\ t)=0$ としたものに一致する．

結局，$P(-1,\ t)=P(N_S+1,\ t)=0$ とすれば，(30)は全てのNについて成りたつことになる．

この方程式の一般解は，$Q(\lambda,\ t)$ の一般解を使って，次のように書ける．

$$\begin{aligned}P(N,\ t)&=\sum_\sigma C_\sigma e^{-N_\sigma w_1(1+\gamma)t}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\theta e^{-iN\theta}\\&\quad\times(1-e^{i\theta})^{N_\sigma}(\gamma+e^{i\theta})^{N_S-N_\sigma}\\&=\sum_\sigma C_\sigma e^{-N_\sigma w_1(1+\gamma)t}\sum_{k=0}^{N_\sigma}{}_{N_\sigma}C_k\sum_{l=0}^{N_S-N_\sigma}{}_{N_S-N_\sigma}C_l\\&\quad\times(-1)^k\gamma^{N_S-N_\sigma-l}\delta(k+l,\ n).\end{aligned}$$

特に，平衡状態に対応した $P_{eq}(N)$ は

$$P_{eq}(N)={}_{N_S}C_N\gamma^{N_S-N}(1+\gamma)^{-N_S}.$$

この結果は，$\gamma=e^{(\varepsilon-\mu)/kT}$ と置くと，よく知られた自由粒子ガスのグランドカノニカル集団での結果と一致する．

$D_i(\boldsymbol{n})$ として(18)を考えたことは，格子上での粒子の相互作用を無視したことになるので，上の一致は自然である．

特性関数を用いたここでの議論を，粒子間の相互作用を考慮した系に拡張することは，今後の課題である．